

⑬ 日本国特許庁

# 公開特許公報

発明者	第一国の氏名	第二国の氏名	出願番号
主 張	カナダ国	カナダ国	カナダ国
主 張	カナダ国	カナダ国	カナダ国

## 特 許 願

特許庁長官 殿

昭和57年3月9日

1. 発明の名称

発明の名称

粒状ゴムマスターバッチの製造方法

2. 発明者

カナダ国オンタリオ州サニーア (普通地なし)

住 所 総リサー、リミテッド

氏 名

ダグラス、キヤメロン、エドワーズ (ほか3名)

3. 特許出願人

住 所 カナダ国オンタリオ州サニーア (普通地なし)

名 称

総リサー、リミテッド

(代理人)

ロバート、エフ、ダイタス

保 護

カナダ国

(ほか3名)

4. 代理人

住 所 〒100 東京都千代田区大手町1丁目2番1号

新大正町ビルディング331

電 話 (211) 3651 (代 表)

氏 名 (6699) 赤井七 浅 村 皓 (ほか3名)

①特開昭 51-117739

④公開日 昭51.(1976) 10. 16

②特願昭 51-50708

②出願日 昭51.(1976) 3. 19

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

2510B21

2510A111.1

2510B2

⑤Int. Cl?

C08L 9/00

C08J 9/22

## 明 細 書

1. 発明の名称

粒状ゴムマスターバッチの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 合成ゴム状重合体ラテックスとカーボンブラックの水性混合液を調製し、ゴム状重合体とカーボンブラックを共混しゴム-ブラックマスターバッチを形成させ、ゴム-ブラックマスターバッチをハロゲン化剤で処理し、この処理ゴム-ブラックマスターバッチに相溶性可塑剤を加え、この可塑剤を処理ゴム-ブラックマスターバッチに吸収させて、粒状のゴム-ブラック-可塑剤マスターバッチを得ることを特徴とする乳化重合合成ゴム、カーボンブラック及び相溶性可塑剤の粒状ゴムマスターバッチの製造方法。

(2) 合成ゴム状重合体が、ブタジエン-スチレンゴム及びポリブタジエンゴムから選ばれ、相溶性可塑剤が炭化水素油でありそしてゴム状重合体100重量部当り約5乃至100重量部の量で加えられ、そしてカーボンブラックがゴム状重合体

100重量部当り約10乃至約120重量部の量で加えられることを特徴とする上記1項の方式。

(3) ハロゲン化剤が、臭素、臭素水、塩素、塩素水、二硫化炭素、ナトリウムハイポブロマイド、ナトリウムハイポクロライト、カリウムハイポクロライト及びカリウムハイポブロマイドから選ばれ、臭素化剤又は塩素化剤であることを特徴とする上記2項の方式。

(4) ゴム状重合体が、ゴム状重合体100重量部当り約1乃至約5重量部のハロゲンが存在する割合にハロゲン化されることを特徴とする上記3項の方式。

(5) ゴム状重合体がスチレン-ブタジエンゴムであり、相溶性可塑剤がゴム状重合体100重量部当り約10乃至約75重量部の量で存在する炭化水素油であり、カーボンブラックがゴム状重合体100重量部当り約30乃至約90重量部の量で存在し、ハロゲン化剤が臭素水又は塩素水でありそしてハロゲンがゴム状重合体100重量部当り1.5乃至3重量部でゴム状重合体中に存在するこ

とを特徴とする上記1項の方法。

(6) ゴム状重合体がブタジエン・アクリロニトリルゴムであり、相溶性可塑剤が、フタル酸のエステル類、塩酸のエステル類、ポリエーテル類、ポリチオエーテル類及び硝酸のエステル類から選ばれた相溶性化合物であり、そしてゴム状重合体の100重量部当たり約5乃至約50重量部の量で加えられ、そしてカーボンブラックがゴム状重合体100重量部当たり約3乃至約100重量部の量で存在するファーンズブラック、及びゴム状重合体100重量部当たり約5乃至約150重量部の量で存在するサーマルブラックから選ばれることを特徴とする上記1項の方法。

(7) ハロゲン化剤が臭素、臭素水、塩素、塩素水、二硫化塩素、ナトリウムハイポブロマイド、ナトリウムハイポクロライト、カリウムハイポブロマイド及びカリウムハイポクロライトから選ばれる臭素化剤又は塩素化剤でありそしてゴム状重合体がゴム状重合体100重量部当たり約1乃至5重量部でハロゲンが存在する範囲にハロゲン化される

ことを特徴とする上記6項の方法。

#### 5 発明の詳細な説明

本発明は、補強及び可塑化された合成ゴム混合物及びかかる混合物の製造方法に關する。更に本発明は、特にカーボンブラックで補強されそして相溶性可塑剤、特に油で伸張された合成ゴム混合物の製造方法に關する。

ゴム形成性単量体を水性エマルジョン中で混合し、このラテックスマスターバッチにカーボンブラックを加え、そして次にゴムとブラックを練固しブラックマスターバッチを形成することによつてゴムマスターバッチを製造することは通常のプラクティスである。油の如き可塑剤を合成ゴムに、ラテックス又は充満ゴム・ブラック混合物のいずれかに加えオイル・ブラックマスターバッチを形成することも同様に普通のプラクティスである。このオイルブラックマスターバッチは次に種々の知られた成分と配合され、成型されそしてキュアされ有用なゴム製品が形成される。

物理的性質及び外觀では、オイルブラックマ

スターバッチゴムは補強及び取扱いに不便な非粒状、ゴム物質である。かくしてこれは普通ゴム製造業者から配合業者に約70ポンド重量のバールで輸送され、各バールは貯蔵及び輸送中に互いに接觸することを防ぐために別々に包装される。粒状の如き取扱い容易な形の生成物が入手できることは、配合に必要な重量を得るためのバールの切断作業を省略することができる。従来技術のこれらのマスターバッチはブラックの良好な分散を得るために配合者による更に追加の混合に処されなければならない。かかる混合の程度を減らすことができることが有利であろう。

本発明は、小さな本頁の分散粒子から成るゴム・ブラック・可塑剤マスターバッチが得られる方法を提す。これは、合成ゴムラテックスとカーボンブラックを混合し、混合物を練固し、この練固固体をハロゲン化剤で処理し、そして次に可塑剤をこのハロゲン化固体と混合し練固マスターバッチを得ることによつて達成される。

かくして本発明に従えば、

合成ゴムを合体ラテックスとカーボンブラックの水性混合物を調製し、

混合物とカーボンブラックを共練固しゴム・ブラックマスターバッチを形成し、

ゴム・ブラックマスターバッチをハロゲン化剤で処理し、

相溶性可塑剤を迅速ゴム・ブラックマスターバッチに加え、

そして可塑剤を迅速ゴム・ブラックマスターバッチに採取させ粒状のゴム・ブラック・可塑剤マスターバッチを得る

逐次段階から成る、乳化重合合成ゴム、カーボンブラック及び相溶性可塑剤の粒状ゴムマスターバッチの製造方法が提供される。

本発明方法の一例に於いては、カーボンブラックの水分散液が、ゴム状重合体の中で練固される水性重合ラテックスに加えられる。次にラテックスが例えばブライン及び水で急速降下に共練固される。こうしてゴム・ブラックマスターバッチが粒状で得られる。次にこのマスターバ

チはハロゲン化剤で処理される。ハロゲン化マスターバッチは次に、実質的にすべての可塑剤がゴム-ブラツクマスターバッチに吸収された状態のゴム-ブラツク-可塑剤マスターバッチを与えるまで、ゆつくりした乃至緩やかな操作条件下に可塑剤、好ましくは炭化水素油と混合される。可塑剤のゴム-ブラツクマスターバッチによる吸収の始用いられる操作度は、成分が互いに混合されるがしかし操作による取所の条件は粒子を變形せぬように充分低いものであるべきである。この操作度は吸収方法の間違つてよい。希望によつては他の重合剤及びキヤム剤をこの段階で油と一緒に加えることができ、これによつてよく配合及びキヤム操作を簡略化することができる。

ゴム-ブラツク混合物を製する方法は、乳化剤配合ゴムに用いられる媒体によく知られているものをきむ。これらの方法は、凝固剤として硫酸又は塩酸の水溶液、硫酸又は塩酸と一塩の塩化ナトリウムの加き無機物の混合物、又は塩化カルシウム、硫酸アルミニウム又は硫酸マグネシウムの如

き無機塩を用いることを含む。同様に、凝固法としてゴム-ブラツク混合物が任意に存在する無機塩と共に硫酸又は塩酸の助けで、ゴム100重量部当たり約1重量部までのリグニンの存在下に凝固される方法が含まれる。

本発明の重要な特徴は、ゴム-ブラツクマスターバッチがハロゲン化剤で処理された後にのみ油がゴム-ブラツクマスターバッチに加えられることである。本発明を特定の理論の操作に限定しようとするものではないが、ハロゲン化剤はゴム-ブラツク粒子の表面に硬化作用を有し、そして硬く油の添加時粒子の含着又は集合を防ぐようである。含着又は集合による粒子の破壊を生ずることなしに、可塑剤がゴム-ブラツクマスターバッチ粒子と混合されることは最も予想外のことである。

本発明方法によつて得られる自由流動性の粒状無機物組成物を与える利点は自明である。この物質は空気流動槽によつて運搬され、容易に正確に秤量され、容易に振攪われそして他の材料と容易に混合される。しかし、本発明の生成物よりも

一つの予選外の利点を示すことが判つた。これは、工場でゴムを成型及びキヤムすることに先立つて混合が起る他の標準配合及びキヤム成分とこれらの生成物を混合するときのエネルギー必要量である。成分の必要を緊密な混合物を調製するために、本発明に従う組成物を標準配合及びキヤム成分と標準混合装置（パンバリーミキサー、二本ロールミル、等）中で混合すると、他の方法で調製される類似のオイル-ブラツク-ゴム配合物に比較して、必要なエネルギーが著しく低下することが意外なことに判つた。これは更に特許の発明例で以下に示す。オイル-ブラツクマスターバッチの工場での混合のためのエネルギー必要量は著しく高い。成分の良好な、均一な分散は最も加価値時性を得るために達成されるべきであるが、しかしオイル-カーボンブラツクマスターバッチ中のカーボンブラツクは普通充分分散されない。かくして良好な分散は、普通工場での微しい混合で達成されなければならぬ。

本方法の好ましい形態に於いては、カーボンブ

ラツクは一種又はそれ以上の石礫又は同様の乳化剤で水中分散体につくられ、そして次にこのブラツク分散体はゴムラテックスに加えられることで混合される。これはブラツクマスターバッチの製造に用いられる知られた方法に従う。しかし、ここで実施される加きカーボンブラツクとラテックスのブレンドに於いては、このブラツク分散体が充分な乳化石礫を含有することを確かめることが重要である。一方、ブラツク分散体をラテックスと混合するとき、ゴムラテックスからの石礫がカーボンブラツクに導行し、不安定な重合体ラテックスを発生しそして重合体の早期凝固を生じさせる危険がある。更に、カーボンブラツク分散体中の石礫又は乳化剤の存在は、実施者が約15重量部まで又はそれ以上のカーボンブラツクの濃度を用いることを可能にしそして硬くゴム相中のカーボンブラツクの良好な分散に寄与する比較的小粒無機物（ブラツクが水に分散されるときはより大粒径無機物のみが存在するが）ブラツクが存在せしめる。この最終マスターバッチは普通よ

り高い水準の石鹸又は乳化剤残留物を含有し、これはキユア遅延剤として作用する。これらの残留物についての適した許容量、必要ならキユア処方中存するキユア剤の量及び／又は増量を少し調整することによつてつくられる。

本発明の方法は、一般に合成ゴムを含有するすべての乳化重合ジオレフィン炭化水素系に適用される。しかしこれは、可塑剤が石油炭化水素油である合成ゴム、即ちジオレフィン炭化水素がブタジエンであるブタジエン-スチレンゴム(8BR)、乳化ポリブタジエンゴムの増量に最良の用途がある。これは同様地、ジオクチルフタレートのような物質で可塑化されるブタジエン-アクリロニトリルゴム(NBR)の同様な改質油性ゴムの増量にも有用である。

本発明の方法に於いては、可塑剤が炭化水素油でありそして合成ゴムが8BRであるときは、用いられる油の増量はナフテン系及び芳香族系油である併進8BRに普通用いられるものを含む。パラフィン系油は一般に用いられる。この油はASTM

D 2226-70に記載されている如き石油揮発油に包含され、そして広域に知られているナフテン系、芳香族系及び萘芳香族系油として記載されている。芳香族系油は高粘度である傾向がある。かくしてこれらが本発明の方法に用いられるときは、ナフテン系油についてみられるより低い粘度の混合物への吸収を示す。これは粘度を低下するために加増することによつて克服することができる。この油は吃焼ハロゲン化ゴム-ブラック混合物又は水性ハロゲン化ゴム-ブラック混合物に加えられる。

本発明に於ける用途に意図される油の量は、一般に油増量を消費するのに普通用いられるものに従う。かくしてそれらは100重量部のゴム増量体当り約5乃至約100重量部、好ましくは100重量部増量体当り約10乃至約75重量部から成っている。大部分の油が普通マスターバッチにその製造業者によつて加えられるが、増加量が他の配合成分及びキユア剤との正確に於ける混合時に加えられる。

同様に本発明の方法に於いてゴムと混合される増量カーボンブラックの量及び増量は、一般に普通の合成ゴム製造方法に従う。8BR及び乳化ポリブタジエンゴムと一緒の用途には、ブラックの量は好適には100重量部のゴム増量体当り約10乃至約120重量部、そして100重量部のゴム増量体当り約30乃至約90重量部である。加えられるカーボンブラックの増量は当業者によく知られているものでありそしてハイスラクター、高増強ファ-ネスブラックを含むすべてのファ-ネスブラックである。

ブタジエン-アクリロニトリルゴムについては、可塑剤はフタル酸のエステル、例えばアルキル基が4乃至12炭素原子を含む例えばジ-オクチルフタレート、ジ-ブチルフタレート及びブチルオクチルフタレート、脂肪族のエステル、例えばブチルオレエート、ジブチルセバケート、ジオクチルアジペート、ポリエチレン及びポリオキエチレン、及び油酸のエステル、例えばトリ-オレイルホスフェートによつて代表される極性化合物である。

ブタジエン-アクリロニトリルゴムに用いられるべきかかる可塑剤の量は、好ましくは100重量部のゴム当り5乃至約50重量部である。カーボンブラックの増量はブタジエン-アクリロニトリルゴムの配合に普通に用いられるものでありそしてサ-マル及びファ-ネスプロセスによつてつくられるカーボンブラックを含む。ブタジエン-アクリロニトリルゴムに用いられるファ-ネスブラックは、好ましくは100重量部のゴム当り約30乃至約100重量部、最も好ましくは約50乃至約90重量部の量で用いられる。ブタジエン-アクリロニトリルゴムと一緒に用いられるサ-マルブラックは、高い量で、即ち100重量部のゴム当り約50乃至約150重量部の量で、そして好ましくは100重量部のゴム当り約75乃至約125重量部の量で用いられる。

前記した如く、本発明の方法に於けるハロゲン化油は、カーボンブラックの混合物への添加にしかし可塑剤の添加前に起る。オイル-ブラックマスターバッチをつくるための以前の標準製造方

法に於いては、ゴムラテックス、カーボンブラック分散液及び油が硬固前直接一緒に混合され、そして混合物が次に硬固される。結果は、以前参照した劣つたブラック分散を有しそして容易に酸化する生成物である。ブラックマスターバッチが調製されるとき、ラテックスから回収されるゴム-カーボンブラックは粒状であり、しかし多く油の添加は粒子の付着又は塊状化を起すか又は少なくとも例えば包装時のように重さの圧力下に於ける即ち生成物に粒子を付着させる。本発明に従う油を添加することによって先に立つこのゴム-カーボンブラック配合物のハロゲン化剤での処理は、大幅にこの付着を防ぎ、そしてこの配合物をその粒状形態に維持させる。

本発明に於けるハロゲン化剤として、選ばれた反応条件下に処理される方法で生成物全体を臭素化又は塩素化するのに有効な反応物のいずれもが実質的に用いられる。粒状又は塊状物質、又はゴムを塊質的な状態で溶解しない溶媒中の選ばれたハロゲン化剤の溶液を用いることができる。好ま

しい臭素化及び塩素化剤は、臭素、臭素水、塩素、塩素水、二酸化塩素、ナトリウム又はカリウムハイポクロライト又はハイポブロマイドである。最も好ましいものは、それらの最良の溶解性、経済性及び不飽和ゴム重合体との反応の便宜な濃度の理由で、臭素水及び塩素水である。

ハロゲン化反応が効果ある条件は、適当な程度までのハロゲン化が得られる限り、臨界的でないようである。かかる条件は現実の場合で過ぶことができ、そして得られるハロゲン化剤及び反応の望ましい速度に依存する。適した反応温度は約室温（即ち約20℃）から約70℃までである。適した反応圧力は約大気圧から約50 psiまでである。この反応時間は約5秒から約1時間までよい。本発明の用途のためこの最も好ましいハロゲン化剤を用いて、単に臭素水又は塩素水でのゴム次重合体組成物の処理によつて、反応は速くで有利に起る。このハロゲン化剤は、勿論このハロゲン濃度又は反応時間を変えることによつて変えることができる。

本発明に従うハロゲン化の好ましい範囲は、合成ゴム次重合体100重量部中に存在するハロゲン約0.7.5乃至約5重量部、そして最も好ましくは約1.5乃至3重量部である。かかる量のハロゲンの存在は、ゴム次重合体のキユア特性に立つた特性を与えないようである。

本発明を以下の特定の例で更に記載する。

#### 実施例1

8.8ラテックスをカーボンブラックの水性分散液として他の配合成分と混合し、硬固し、臭素水と処理しそして次に塩と混合した。

用いられる8.8Rは、約7.5重量部アジエンと2.5重量部スチレンのゴム次重合体、ムーニ-粘弾（ML-4、202°F）約140であった。このゴムは、媒液の乳化集合によつて得られる如き、その水性ラテックス状で用いた。ゴムを基体にして約1.5重量部の混合ジ-ブリーム-D-フェニレンジアミン酸化防止剤で安定化された、用いたこの4.54gのラテックスは、約100gのゴム固形分を含有した。

50gの純アプレジションファ-ネスカ-ボンブラックを170mlの水に加え、5gの不飽和ロジン酸のナトリウム塩（乳化剤）を溶解する85mlの水溶液を加え、続いて水中10gスチアリン酸亜鉛の40ml分散液を加え、全体を高速ミキサー中でよく混合しカーボンブラックの水分分散体を得た。この分散体に水酸化ナトリウムの10g水溶液5mlを加えた。この分散体を次に電解で上記ラテックスに加えたが、得られるゴム-ブラック分散体は100gゴム固形分当り50gのカーボンブラックを含有した。

硬固装置中に670gの蒸留水当り14gのNaClを含有する105.5mlの塩溶液をいれた。約60℃の温度に昇温しそして維持するために、この溶液に生蒸気を注入した。3.5gの硫酸、6.63gの蒸留水、及び4.15g塩化ナトリウム塩を混合することによつて媒液を調整した。硬固装置中のこの溶液を、媒液を加えることによつて約4のpHに調整した。約60℃の温度及び4のpHに保ちながら全体を激しい攪拌に処しながら、

ゴム-プラッタ分岐体及び環脂をゆつくり硬固容器中の脂液に加えた。このゴム-プラッタ分岐体の脂液完了後30分間これらの喉弁を維持した。硬固脂液を回収し、水洗しそして循環空気中で乾燥した。この生成物は焚火球状粒子の形であった。

上記の混合及び硬固を更にもう一つのバツチラナックスについて繰り返しもう一つのコンパウンド試料を得た。乾燥後、この二つの試料を混合し約300gの生成物を得た。この生成物は、視観と人指し指の間で叩くことによつて容易に塊状になり、即ちこれはその粒状を保持しなかつた。この性質は長時間放置しても変らなかつた。

この生成物の一部を次に蒸着水で処理することによつてハロゲン化した。1gの臭素を含有する水500cc中で50g試料(約3.3g配合体を含有する)をゆるやかに攪拌した。約2分間で水相は黒色となり、生成物は浮遊し、そして60℃で空気中乾燥した。かくして得られたこの生成物は単行体-プラッタ配合物100g当り約2g臭素を含有した。この生成物は一般に球状、粒

状形を保持した。

次に、この臭素化ゴム生成物の3g試料を1g脱水水素油中で攪拌することによつて増成した。この生成物を小さなガラスジャー中にいれ、ナフテン系油を加えそして全体をスパチュラでゆつくり混合した。粒子は3分間で油を吸収し、そして一層に粘着する傾向を示さなかつた。得られた粒子は乾燥しておりそして自由流動性であつた。

この増成生成物のある量を小さなガラスジャーにこれとしてアルミニウム罐をこの生成物の上に吸着荷重をかけた。この荷重は1.6 psiに等しくした。荷重下24時間後、粒子は一層にからまつたがしかし吸着だけでなくとの粒子に容易に崩壊した。

3gの生成物及び1gの油を用いる通常の脂液実験を、馬芳香脂油を用いて実施した。この油のかさ粘度はナフテン系油のそれより高い。上記と同じ方法をを用いて、油が約15分間内に吸着され、上記の吸着荷重下におかれるとからみつくがしかし易易にもとの粒子に崩壊する粒状生成物を

与えることが判つた。油と生成物の混合物が約100℃に加熱され、それによつて油の粘度を低下すると、油は約5乃至10分のより短かい時間で吸収された。

この増成生成物は粒状形でありそして表面油の目にみえる効果を有さず、事実粒子は全く乾燥しているようである。

非臭素化ゴム生成物の3g試料を同様にして油と混合されると、増成が著明に増り、そして生成物の粒状形状を失つた。

#### 実施例2

知んど実施例1記載の如くして、プラッタ-ゴムBFRマスターバツチを調製し、硬固し、臭素水でハロゲン化しそして油と混合した。次に標準ゴム配合成分で生成物を配合し、そして配合用に必要な混合エネルギーを測定した。これを、本発明に従つて調製されたものでない標準マスターバツチを配合するのに必要なエネルギーと比較した。

混合エネルギー-必要量は、押出ヘッドをもつプラベンダー-プラスチックオーダー中配合することによ

つて測定した。この押出ヘッドは、45インチ径をもつバレル、10/1の長さ/直径比及び2:1の圧縮比を有した。このバレルは循環油で加熱されそして約80℃に保持した。用いたダイヤは45インチ直径の内径のものであつた。このダイヤは単独的に加熱されそして約70℃に保持した。この実験では、押出機スクリューは50rpmで駆動した。このゴム組成物及び配合成分を最初一層に送り、そして次に上記条件下にプラベンダーを通して送り出し押出した。

混合中に消費される断熱エネルギー/gが、プラベンダーチャートから直接得られる平均トルク、 $\phi \cdot \pi$  のとき、押出しの合計時間、押出される配合物の長さ及び押出機の駆動シャフトの速度から測定される。次に配合物の混合エネルギー/gは、式

$$2\pi C r \phi$$

■

(ただしCは平均トルク、 $\phi \cdot \pi$  のチャート読みであり、rは駆動シャフトの速度、回転/分であ

り、 $t$ は押し出し時間、分でありそして $W$ は押し出される重量(である)によつて与えられる。

流通加振物特性を得るために必要なエネルギー必要量の試験として、プラベンダーを流している各通路からの部分を成型し、145℃で50分加熱することによつてキュアしそして普通の方法で応力/変形性を測定した。

本発明に従う配合物を、実施例1に記載された如く安定化した同じ8BR集合体ラテックスから調製した。カーボンブラックの水分散液を調製し、そして75g固体ブラックを含有する465gのカーボンブラック分散液を、100gのゴム成形分を含有する480gのペース8BRラテックスに加えた。約40μmで塩及び減速を用いて凝縮を行なつた。この凝縮物は約1-2mm程度の分離された多量的に球状の粒子から成る。かかる凝縮物を二つ塊けて行ないそして生成物を組合せ、191gの集合体を含有する355g乾燥重量の組成物を得た。

ハロゲン化のために、この生成物を大容器中

2500mlの水と一緒に攪拌した。2.08重量%の臭素を含有する184mlの臭素水溶液の形で2pHrの臭素を加えた。5分後、攪拌を停止し、そして水は清浄でそして硬固であつた。次に攪拌を再び開始し、そして50pHr(96g)の高芳香族油を段階的に加えた。完全な混合後、攪拌を停止し、そして混合物を一夜放置した。亜硝酸水にきれいでありそして揮発マスターバッチ粒子は非熱収縮が全く分離していた。これは、揮発クラム上の油の収収速度が慢分離いが、油を実施例1に於ける如き吃喉クラムに同時に僅少ハロゲン化クラムに加えることができることを示す。

対照例のために、同じ数量の場合ブタジエン及びスチレンの8BR、カーボンブラック及び油を含有する市販の8BR油ブラックマスターバッチを試験配合物として用いたが、しかしハロゲン化を行ななかつた。この対照例材料を試験組成物と同じ処理の条件にもつていくために、この対照配合物を小片に粉碎した。この粉碎は約4インチ大の不規則片を生成させるアルバイディングラバー

で行なつた。

この試験配合物及び対照配合物は共に標準ゴム配合成分及びキュア剤と混合した。これはペレットコンパウンドを増々の配合成分とすることによつて行なつた。次にこの混合を上記の如くプラベンダーで充満させた。各配合物について採用した配合レシピは以下の如くとした。

8BR 集合体	100	重量部
油	50	%
カーボンブラック	75	%
8BR ステアリン酸	1.5	%
8BR 酸化亜鉛	3	%
8BR N-3-三級-ブチル-2-ペンゾチアゾールスルファエニミド	1.25	%
8BR 硫黄	1.75	%

試験配合物及び対照配合物は共にプラベンダー押出機に送り込し通し、そして各々の普通使用配合物の一部を成型し、加熱キュアしそして応力/変形性を試験した。加減物の最大抗張力、配合物と配合成分との混ましい完全なそして充分な混合

の指標である。

試験配合物は、78g-M/g の混合時抗張エネルギー消費に相当するプラベンダー押出機の僅か二回通過後に178kg/cm<sup>2</sup>の最大抗張力の加振物を与えたことが判つた。この抗張力はプラベンダーの3乃至10回目通過の各々についての最大である。対照試料は、プラベンダーの2回通過後(黒煙エネルギー消費80g-M/g)その約87%に達したのみで、そしてその最大抗張力を達成するには8回のかかる通過(黒煙エネルギー264g-M/g)を必要とした。

#### 実施例5

実施例1に記載した如き8BR-ブラックマスターバッチを調製しそしてブラインと硬で凝縮し、約1mm程度の粒状のコアヤラム約700gを得た。この凝縮凝縮物の一部を洗滌後実施例1に記載した如く臭素水として2pHrの臭素と反応した。

35gの臭素化マスターバッチを容器に入れ、水を加え400mlとしそしてこの混合物を80℃に加熱した。

この混合物をマグネツタスターラーで攪拌した。10gの芳香炭油(50 phr)を1分間に亘つて加え、そして攪拌を更に5分間続けた。マスターバッチ粒状物の凝集は観察されなかつた。この混合物を次にスクリーンに注ぎ粒状物を分離し、そして生成物を60℃で乾燥した。乾燥重量は45gであり、すべての油が採取されたことを示し、生成物はその初期粒状形を保持した。この実験は、高濃度より低い濃度の油の吸収を得ることができることを示している。

#### 実施例 4

この実施例ではブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムのブラツク-ゴムマスターバッチを調製しそして本発明の方法に用いた。このマスターバッチを臭素水との処理によつてハロゲン化し、そして次にジオクチルフタレート可塑剤を加えた。

50gのカーボンブラツク、30gのダウフタス2A1(塩基)乳化剤の5%水溶液、3.5gの10%水性水酸化ナトリウム溶液及び250gの水を一層に混合することによつて、BRPカーボ

ンの水分散液を調製した。この分散液は、ワーリソグアレンダー中充分な攪拌によつて調製した。次にこれを、2,2'-メチレン-ビス-4-メチル-6-ノニルフェノールの25%水分散液4gで安定化されたブタジエン(66 wt.%)・アクリロニトリル(34 wt.%)ゴム共重合体の水性ラテックス510gに加えた。このラテックスは2.1, 1.5%の固形分含量を有した。

この混合物は、これを71℃で3日の水中の5%塩化カルシウムの溶液にゆつくり加えることによつて凝固した。凝固面形状を回収し、水洗しそして環境空気中乾燥した。この生成物は凝ね球状の粒子状態であつた。

生成物の17.5%部分を100ml水と一緒に容器に入れ、そして100mlの2%、多臭素水溶液を加えた。混合物を5分間攪拌し、そして次に生成物を濾紙を通して空気中60℃で乾燥した。かくして得た生成物は重合体100部当り約2%の臭素を含有した。生成物はその凝して球状の粒子形状を維持した。

0.5gのこのハロゲン化生成物を次に0.8g(40 phr)のジオクチルフタレート可塑剤と混合し、そしてスパチュラで攪拌した。この粒子は可塑剤吸収後もその初期形状を維持した。

対照例として、3.5%部分の生成物を、ハロゲン化生成物と同じ濃度スパチュラで攪拌することによつて、次に0.8g(40 phr)のジオクチルフタレート可塑剤と混合した。この場合、しかし、粒子は数分以内で一つの塊に凝固した。

#### 実施例 5

BRラテックスを高アブレーションファースカーボンブラツクの水分散液と混合し、100gのゴム固形分当り50gのカーボンブラツクを含有するゴム-ブラツクを製造したが、このラテックス、カーボンブラツク分散液及び混合プロセスは実施例1に記載した如く塩化ナトリウム溶液及び酸で凝固し、凝ね球状粒子形状の固形ゴム-ブラツクマスターバッチを得た。

0.3, 0.6%重量の臭素を含有する塩素水を得る

ために、塩素ガスを塩素水に攪拌しながら室温で30分間泡気することによつて塩素水を調製した。

15gの粒状ゴム-ブラツクマスターバッチを200ml水と一緒に容器に入れ、そして混合物を攪拌した。ゴム100部当り1.4%重量部臭素を含有する塩素水40mlを混合しそして攪拌を5分間続けた。粒状生成物を濾紙を通して140gで空気流中乾燥した。

3日の乾燥生成物を小容器に入れ、そして1gのナフテン系炭化水素油をこの容器に加え、この量は100部のゴム当り50部の油を生成する。この混合物はスパチュラで攪拌した。粒状物はそれらの粒状の性質を保持し、そして油は5分以内に吸収された。

平行して、塩素水で処理しなかつた対照実験、3日の同じゴム-ブラツク粒状マスターバッチを同様の容器に入れ、そして1gの同じナフテン系炭化水素油と一緒に攪拌した。数分以内に、粒子は一層にからみ、そして生成物の粒状特性を失なつた。



炭素割合

この機械では、88Rゴムラテックスをラテックス状でカーボンブラックと混合し、リグニン酸ナトリウムを用いて塩のない状態で凝固し、そして得た粒状マスターバッチを臭素水で反応しそして次に油展した。

以下の成分をワーリングアレンダー中5分間混合することによって高アブレーションファーストラッタの水分散液を調製した。

高アブレーションカーボンブラック	40g
10%水性水酸化ナトリウム溶液	2g
水	158g
不飽和ロジン酸石鹸	67g
(5%水溶液)	

安定な粒状カーボンブラック分散液をかくして得た。この分散液を、29.4g88Rラテックス(18.2%固形分、約7.5%重合ブタジエン及び約2.5%重合スチレン)及び3.2gのリグニン酸ナトリウム溶液(10.4%固形分)の混合液に加えた。

10gの乾燥ナトリウムを1600cc系離水に溶解することによってセラムを調製した。溶液を蒸気で140°Cに濃縮し、そして0.5%乾燥液の添加によってpHを3に濃縮した。ラテックス-カーボンブラック分散液をセラムに系統的に攪拌しながらゆっくり加え、それによって約2-5mm程度の粒子を有する粒状凝固物を得た。生成物を水で2度洗滌した。

4,6,7g塩分の濃縮クラムを過飽和の水と一緒に洗滌にいた。そして40ccの2%臭素水溶液を加えた。水相が無色になるまで混合物を攪拌した。生成物を碱に通しそして140°Cで空気炉中乾燥した。17.5gの乾燥粒状臭素化生成物を得器中5gのナフタン系油と混合した。一度乾燥後、油は完全に吸収された。粒状物は表面粘着がなくそしてその粒状を保持した。

代理人 浅 村 昭

外 3 名

## 5. 添付書類の目録

(1) 要 求 書	1 紙	(2) 要 求 書 の 訳 文	5 1 紙
(3) 特 許 書	1 紙	(4) 特 許 書 の 訳 文	1 紙

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

### (1) 発 明 者

居 所 カナダ国オンタリオ州サーニア (書地なし)  
ボリサー、リミテッド内

氏 名 エルハート、フィッシャー

### (2) 出 願 人

### (3) 代 理 人

居 所	〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新 大 手 町 ビル 5 階 3 3 1 号
電 話	(211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名	(7204) 弁護士 浅 村 肇
居 所	同
氏 名	(6926) 弁護士 寺 崎 孝 一
居 所	同
氏 名	(6772) 弁護士 西 立 人